

## ポリ塩化ビニル(PVC)廃棄物の処理

著者	張 其武, 加納 純也, 齋藤 文良
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	55
号	1/2
ページ	91-98
発行年	2000-03-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/34275">http://hdl.handle.net/10097/34275</a>

# ポリ塩化ビニル(PVC)廃棄物の処理

張 其武\*, 加納 純也\*, 齋藤 文良\*

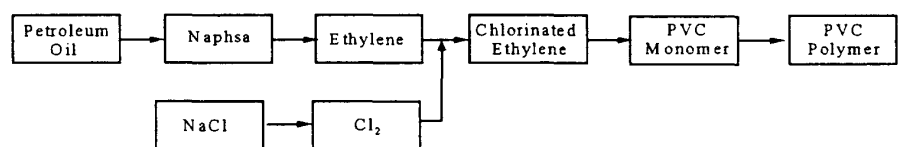
## Disposal of Polyvinyl Chloride (PVC) Wastes

By Qiwu ZHANG, Junya KANO and Fumio SAITO

### 1. PVC 概要

ポリ塩化ビニル(PVC)の製造工程を Fig.1 に示すが、原料は石油が 40%、塩が 60%であり、この点は 100%石油に由来する他のプラスチックと異なる。図には PVC 製品の製造工程も示したが、配合剤（可塑剤、安定剤、着色剤、充填剤など）を添加することによって 170 種類を越える様々な特性を有するようになる<sup>1)</sup>。1998 年の我が国における年間生産量は約 270 万トンで、国別では米国に次いで 2 番目に多い。PVC は利用分野が多岐にわたっているだけでなく、食塩電解工業における塩素の消費先として、苛性ソーダとの需給バランスを保つためにも重要な役割を果たしている。

(1) PVC polymer



(2) PVC products

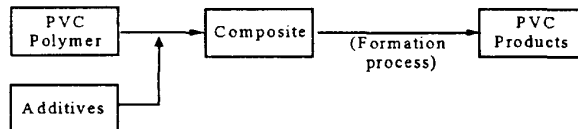


Fig.1 Production processes of PVC polymer and its products.

### 2. PVC の歴史と用途

ポリ塩化ビニル(PVC)は、プラスチックの中でも歴史が古く、その化学的性質は 19 世紀の後半から詳細に調べられてきた。PVC の工業化は、欧米では 1930 年代に進められたが、我が国では第 2 次世界大戦終了後の 1945 年以降になる。特に、1950 年以降は、都市の復興期とも重なり、日用品の大量消費時代を背景に、製品加工技術も著しく進歩し、PVC 工業は驚異的な成長を遂げた。高度成長期(昭和 30-40 年代)には、生活にゆとりができ、耐久消費材の需要が高まり、PVC の活躍分野もぐんと広がった。住宅、高速道路などのインフラ整備、血液バッグやカテーテルなどの医療用器材などが開発されたのもこの時期である。そして今日ではマルチメディア時代を支える電子部品や、情報ハイウエーに欠かせない光ファイバーの被覆

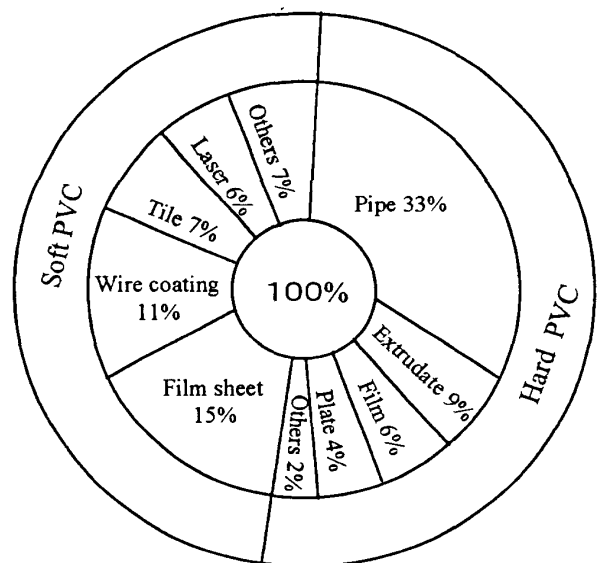


Fig.2 Percentage of usage for PVC products.

材, 新住宅資材など. PVC はニューメディア時代にも新たな役割を担おうとしている.

1995 年度の PVC の用途別使用比率を Fig.2 に示す. 硬質と軟質の生産比率は, 硬質 54%, 軟質 46%であり, 硬質ではパイプ, 板, 建材などに多く使われ, また, 軟質ではフィルム, 電線被覆, 合成皮革などの耐久消費材への用途が際立っている. 中でもパイプ・継手が 33%と最大生産量を占めている.

### 3. PVC の特徴

硬質と軟質の代表的物性を要約すると Table 1 のようになる<sup>2)</sup>. これら多くの特徴を有する中で, 耐候性や耐薬品性, 難燃性などを生かした建築土木用資材, 電気絶縁性を生かした電線被覆材など, 耐久消費材への用途が多い. また, 耐候性と同時に透明性を生かした農業用フィルムやガスバリアー性, 化学的安定性を生かしたシート, 医療器具, 包装材料など幅広く使用されている. 着色性や印刷適用性の良さや, 軟質でありながら製品の表面に傷つき難い性質などが壁紙, レザー, シートへの用途拡大につながっている.

### 4. PVC 製品の耐久年, 排出とリサイクルの現状

Table 2 には, PVC 製品を含むプラスチックの大きな寿命を示す. 包装資材関係製品は, 商品の性格上多くは 1 年と短い, 耐久消費材は 7-10 年と長期に亘っている. 非廃棄に分類されるパイプや水道・土木用パイプなどは実質的には建て替える場合に更新されることが多く, 20-30 年経過してから排出されると考えられる. とはいっても PVC 製品そのものの排出状況は必ずしも明確ではない. その理由は, 1)製品寿命が長く, 量的に纏まって排出されていない. 2)建設・土木廃材に混在して排出されるが, 分別するだけの量が無い. 3)排出されても特定のルートの中で処理されていて一般市場へ出てこない等のためである.

PVC 製品の市場としては, フィルムやボトルのように殆ど PVC 単独で出来ている製品から, 床材やタイルカーペットのように充填材を PVC に充填した加工製品に至るまで, 多種多様な用途がある. 前述のように PVC は耐候性, 耐薬品性等に優れていて, 製品から異物を除去しなくても十分な強度を維持できる特性を持っていることから, 潜在的にリサイクルに適した材料といえる. 我が国では経済性や分別収集などの問題から, 後述するが, 脱塩化水素技術を含めて熱分解油化, 高炉還元剤, 固形燃料化, セメント・エコセメント原燃料化への利用など, サーマルリサイクルおよびケミカルリサイクルを主体に検討されている. 廃 PVC のマテリアルリサイクルという観点からは, 農業用フィルムの再生品の用途開発・拡大が試行されているが, 経済的にメリットが少なく, 今後の課題となっている. 都市ゴミの中に占める PVC の割合は 1%以下と少なく, 異物混合状態となっている一般廃棄

Table 1 Properties of PVC.

<b>Hard PVC</b>	1. Chemical Resistance 2. Easy Formation 3. Light Weight 4. Non-Flamability 5. High Electric Resistance 6. Variety of Color Painting
<b>Soft PVC</b>	1. Transparency 2. High Extrusion Properties 3. Soft and Dulability 4. High Gas Sealing Ability 5. High Resistance for Weather 6. High Insulation

Table 2 Plastic products and their life spans.

Years Types	1	3	5	7	10
PVC resin	Sheet, Film Commodities	Agricultural film	Hard plates	Wire coating Parts for vehicles	Flooring materials
Poly styrene	Toys Containers Commodities	Office goods Stationary	Instruments	Radio set Television and other electrical set Automobiles	Refrigerator
Poly ethylene	Agricultural film Tapes Toys Paper processed Films		Commo- dities	Extrudate Wire coating	
ABS resin	Goods for blend	Commo- dities	Electrical sets	Parts for vehicles	

物の中から PVC を分別する場合は、経済的で有効な手段がない。このことから、不純物混在の PVC についてはマテリアルリサイクルやケミカルリサイクルは不向きであり、現時点ではサーマルリサイクルを想定した焼却処分以外に対応策が無い。データは少し古い

が、Fig.3 には 1983-1992 年までの都市ゴミ処理方法の推移を示す<sup>3)</sup>。大別して、「焼却法」と「埋め立て」の2つになるが、年々「焼却法」の全体に占める割合が増大しており、1992 年では 77%となっている。その他の処理法は主として再資源化に関連するものであり、リサイクル意識の高まりを反映し、その比率は急激に増加する傾向にある。一方、事業系廃 PVC 製品において、農業用フィルムの全体に対する割合は約 35%と最大であり、その回収が進められている<sup>4)</sup>。その工程を Fig.4 に示すが、図より、廃フィルム（原料）は、混入する土石や金属片を除去した後、粉碎、洗浄、脱水、乾燥工程を経て再生品原料となる。再生品原料の用途は、床材が圧倒的に多く、その他遮水シート、遮音マット、自動車部品、靴底などとなっている。廃電線被覆 PVC については、良質なものは電気部品や工事用資材などに、その他は自動車用マットや杭などに利用されている。

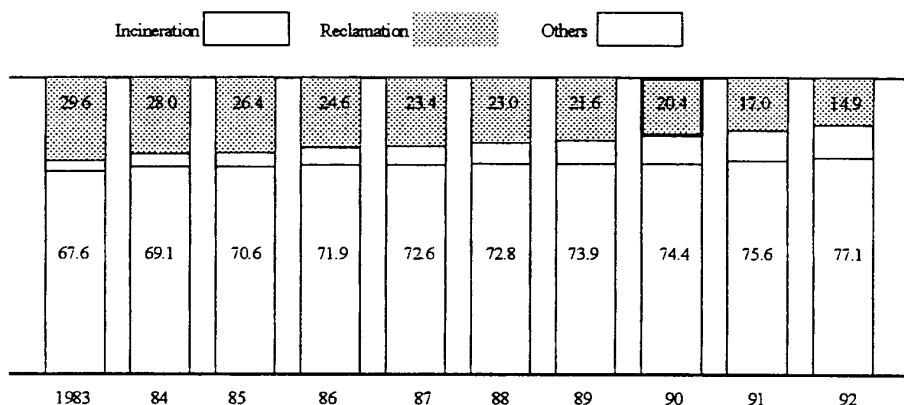


Fig.3 Change in disposal methods for city wastes from 1983 to 1992.

## 5. 用途開発の事例

国内の開発事例としては、硬質 PVC の舗装材料化の研究が行われている。アスファルトに使用される天然骨材の代替として、ポリプロピレン、

ポリスチレンと共に PVC も適していることが確認されている。また、廃 PVC/ポリオレフィン積層材を粉碎し、これに塩素化ポリオレフィンを加えて混練し、シート製品として再生する方法が試みられている。更に、古紙と廃 PVC を原料として合成木材とする開発研究もある。また、複合材から PVC を溶媒抽出し、それに木屑を混ぜて合成木材とする試みもある。

海外での用途開発については、ドイツの例が際立っている。例えば、リサイクル包装材の 5% が PVC で占められており、油化、ガス化、還元材としてのケミカルリサイクルで大半を賄う計画である。また、原料メーカー、協会、販売業者、ユーザーが一体となって回収ボックスでのリサイクルシステムを構築し、回収品のほぼ全てを利用している。その他、窓枠や床材などについてもリサイクルシステムが確立されており、かなりの割合で再利用されている。フランスにおいてもドイツと同様、廃棄物の回収システムの導入が行われており、廃 PVC ボトルがリサイクルされ、パイプなどに再生されている。

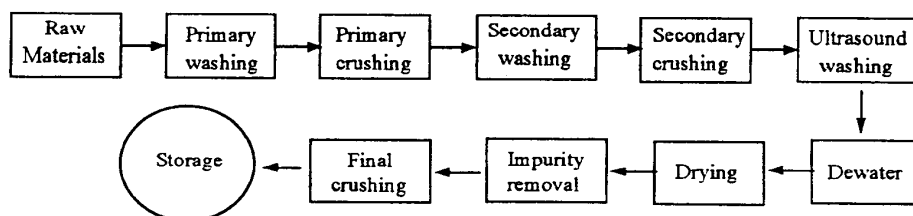


Fig.4 Recycle process of PVC film waste.

## 6. リサイクルシステムの研究

廃プラスチックのリサイクルを支える手法は、1)マテリアルリサイクル、2)サーマルリサイクル、3)ケミカルリサイクルの3つであり、その概念を Fig.5 に示す。マテリアルリサイクルは資源の有効利

用という点では有効な手法といえるが、再生品市場の開拓や育成、コスト問題など課題がある。これを克服する手段として、サーマルリサイクルやケミカルリサイクルと組み合わせて資源の有効利用を進めていくことが最善の策であると考えられている。PVC を含む一般廃棄物の処理は焼却法に依存しているのが現状であるが、ダイオキシン発生が社会問題化しており、塩素系物質を出来るだけ分離除去するなどの策が求められる。一方、廃 PVC 製品の処理法として、最近、1)高炉原料化法<sup>5)</sup>、2)セメント原燃料化法<sup>6)</sup>、3)油化技術<sup>7)</sup>が提案され、それぞれの有効性が検討されている。これら3つの処理法は加熱分解を基本としており、特に含有塩素の除去が必要であって、処理設備、処理コストが大である。

#### 6.1 高炉原料化法

高炉原料化法は、高炉により鉄鉱石から鉄を造る際に還元剤として用いられるコークスの一部を PVC 等のプラスチックで代替する

手法である。特に廃 PVC を高炉に挿入する場合、鉄の品質の劣化や装置腐食などを防止するために、前処理として高温加熱によって脱塩化水素処理する必要がある。本法は、製鉄に伴うコークスの消費節約、CO<sub>2</sub>の排出削減、ダイオキシンなどの有害物質の分解など、資源・環境面でのさまざまな効果が期待されている。1998 年 3 月に実証プラントが完成し、運転が開始され、その有効性の確認が行われている。Fig.6 には本法のプロセス概略図を示す。

#### 6.2 セメント原燃料化法

セメント製造工程を Fig.7 に示すが、原料混合物はロータリーキルン（最高温度約 1450℃）で焼成されるが、このとき廃 PVC を燃料として利用する方法がセメント原燃料化法である。すなわち、都市ゴミや下水汚泥の焼却灰と共に廃 PVC を焼成して新しいタイプのセメント(エコセメント)を製造するリサイクル技術である。従来のセメント製造装置をそのまま用いると装置腐食などのトラブルが発生するばかりでなく、製品の品質にも悪影響を及ぼす。このため、「エコセメント製造プロセス」では、原料混合物をそのまま廃 PVC と共にキルンに投入し、含有する塩素、アルカリ、イオウなど

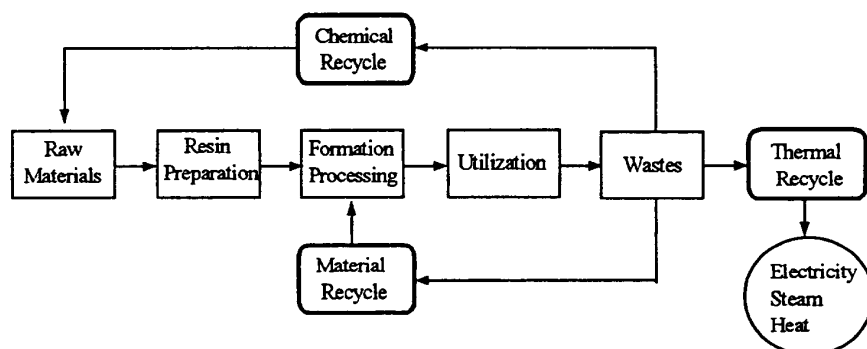


Fig.5 Concept on recycle of PVC waste.

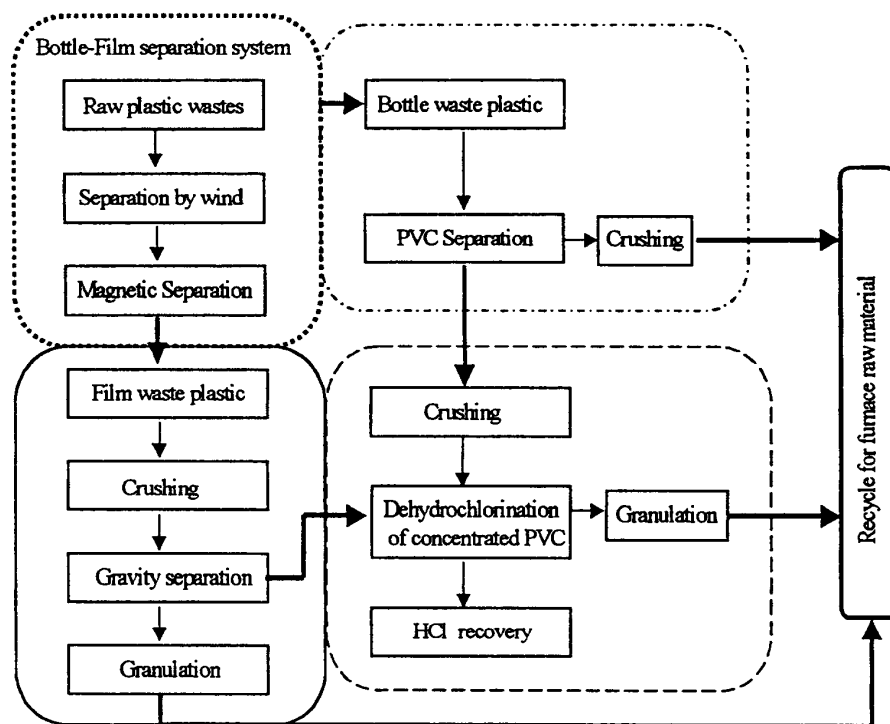


Fig.6 Recycle system in the blast furnace method.

の揮発分をダストと共に系外へ排出させる。このとき 250°C 程度まで急冷できるガス冷却設備が設置されており、この急速冷却によって、揮発分をダスト表面へ凝縮させることもできる。排出されたダストと排ガスはバグフィルターで分離され、ダストは、セメント製造プロセスに戻されることなく、「塩素含有ダスト再資源化設備」により塩素と重金属が回収される。テストプラントはすでに稼動しており、実用化へ向けての本格的なプラントは 2000 年頃スタートの予定となっている。

### 6.3 油化技術

混合廃プラスチックのリサイクル技術の代表的なものとして、油化技術がある。この技術は、廃プラスチックを選別することなく、そのままガス化ならびに溶解して発電や燃料ならびに有価金属を回収するリサイクル技術である。代表的なプロセスを Fig.8 に示すが、PVC などのプラスチックの油化はオートクレーブ中で温度 150-250°C、酸素圧力 10-100 気圧、大過剰の NaOH 溶液(濃度: 1-25 モル/kg (水))の条件下で酸素酸化で進行する。生成物は、臭酸、フタル酸、ピロメリット酸などと CO<sub>2</sub> である。1998 年 4 月より、新潟や立川(東京)で実用運転が開始されている。

以上述べた廃 PVC のリサイクルシステムを纏めて Fig.9 に示す。図では既存のリサイクルシステムと上記の新たな取り組みを併記した。それでも廃 PVC のリサイクル率は約 3 割程度に留まっているのが現状である。

## 7. 第 4 のリサイクルシステム

### 7.1 製鋼ダスト法

平澤ら<sup>8)</sup>は PVC 廃棄物を Zn 含有製鋼ダストと混合加熱して、Zn を

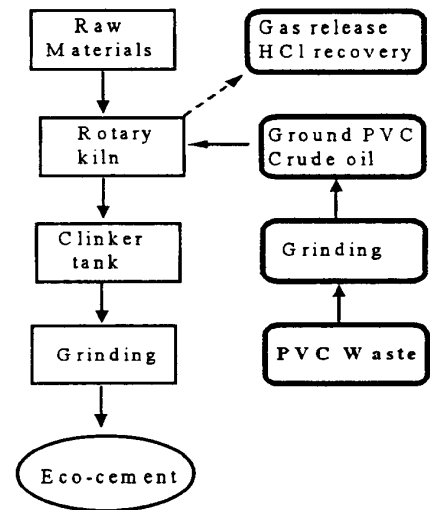


Fig.7 Production process of eco-cement and PVC fueling for a cement kiln.

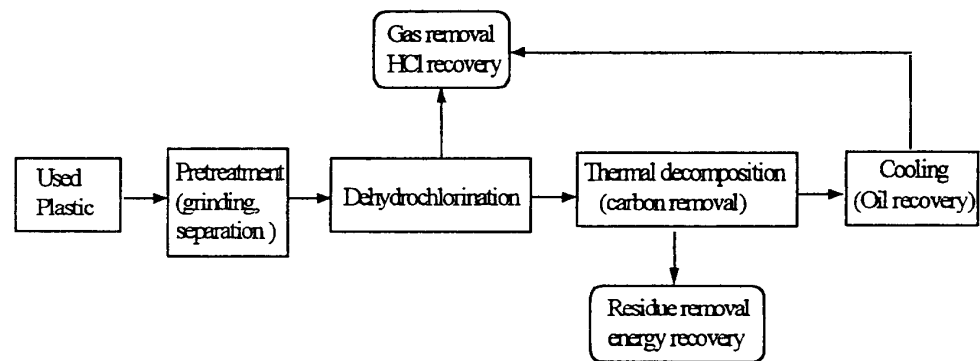


Fig.8 Oil recovery process for plastic wastes.

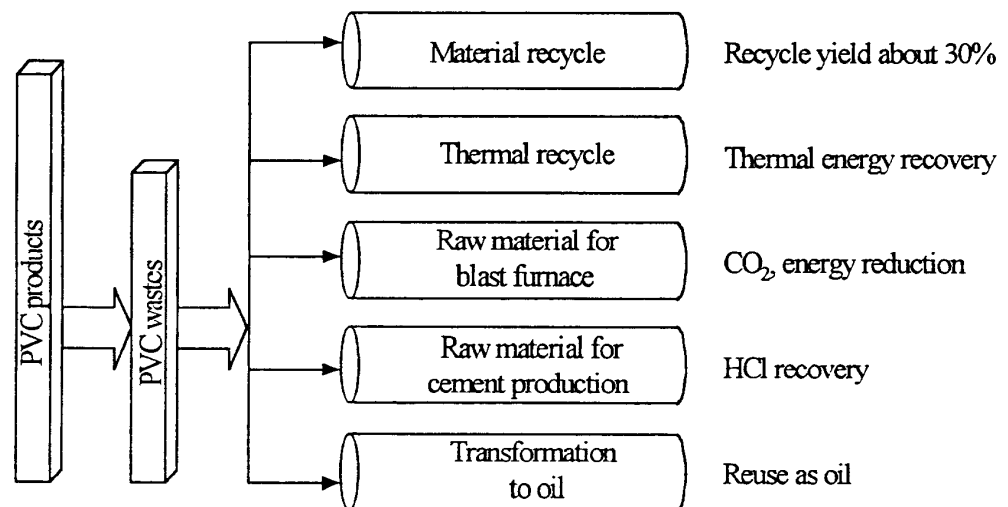


Fig.9 Recycle system for PVC wastes.

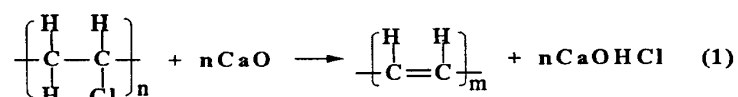
$\text{ZnCl}_2$  として分離回収するプロセスを提案し, PVC からの脱塩化水素を製鋼からの Zn の回収をめざす研究に取り込んでいる. 本法は加熱を基本としている点は前述の高炉法, セメントキルン法, 油化技術と同じであるが, 製鋼ダストからの Zn の回収も目的の一つであるところに特色がある.

## 7.2 メカノケミカル法

新しい PVC の処理法として, 筆者ら<sup>9)</sup>は, メカノケミカル (MC) 法を提案し, その有効性を確認する基礎研究を推進している. MC 法の詳細は以下に述べるが, その特徴は, 操作が簡便, 装置がコンパクトで, 機動性に富む処理ができることと, 非加熱であることからダイオキシン発生の心配が無く, 廃 PVC を安全に処理出来ることである. まだまだ改善の余地はあるが, 将来の PVC 処理法として大いに期待される.

### (1) 新技術

メカノケミカル法を利用した廃 PVC の非加熱処理は, PVC 廃棄物の乾式粉碎処理と水洗ろ過の 2 つのステップから構成される. 乾式粉碎工程では次の反応が起こる.



この工程では, たとえば, 脱塩素材として CaO を選択添加すると生成物は, 脱塩素炭化水素と塩化物( $\text{CaOHCl}$ )が得られる. 前者は水に不溶であり, 後者は可溶であることから, 第 2 ステップで水洗ろ過すると両者を分離することができる. Fig.10 には, PVC と CaO を MC 処理して得られる産物の FT-IR パターンを示す. 図より MC 反応が進行し, 処理時間の延長と共に脱塩素炭化水素と  $\text{CaOHCl}$  が生成していることが確認できる. Fig.11 には, 水洗ろ過後の粉末(固体)からの脱塩素率と粉碎処理時間の関係を示す. 図より, 脱塩素率は, 処理時間ならびに ( $\text{CaO}/\text{PVC}$ ) モル比の増大と共に大となることがわかる.

### (2) 生成物の特性

ろ過分離後の脱塩素炭化水素には, 僅かに塩素が残留する場合があるが, 将来は完全に除去する手法を確立する必要がある. それによってポリマー製造のための原料あるいは安全な燃料等として利用できる. また, 生成塩化物( $\text{CaOHCl}$ )は乾燥剤などとして利用できる. 特筆すべき点は, MC 法では, PVC の分子を切断する操作の繰り返しであり, PVC の分子量は処理時間と共に減少し, その間, 架橋現象は起こらないことである. Fig.12 には PVC 分子量の MC 処理時間による変化を示す. この点は加熱法と異なり, また, 前述のようにダイオキシンなど有害物質が発生しない点が大きな特徴である.

### (3) 課題

脱塩素剤として CaO の他色々な物質を用い, それらの有効性と反応生成物の状態・形態を確認する実験を進めている. Fig.13 には, 当研究所に設置されている最大処理量約 10kg の MC 反応機 (TS\* Type Mechanochemical Reactor, (株)ニッシン製, (\*T: Tohoku University, S: Sumitomo Metal

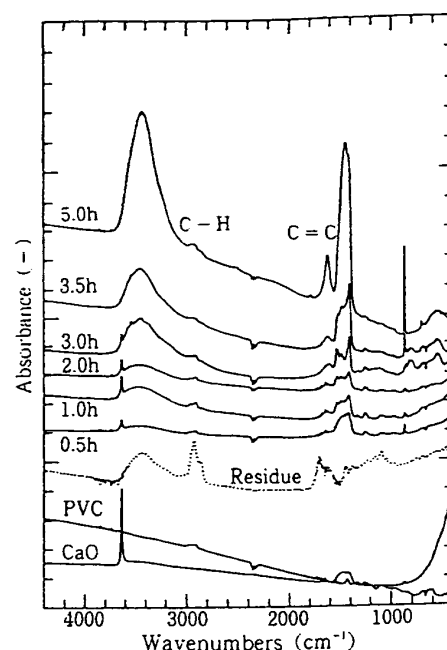


Fig. 10 FT-IR patterns of samples.

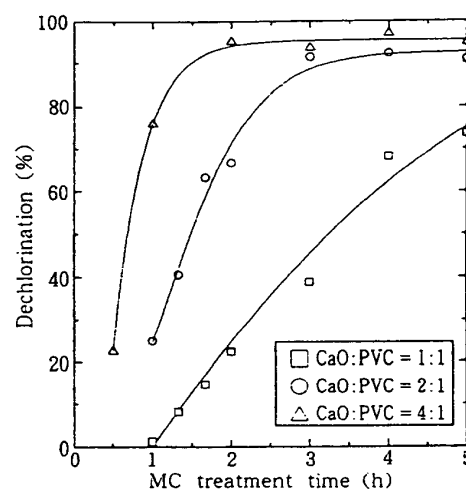


Fig. 11 Dechlorination yield of PVC as a function of grinding time.

Co.Ltd.の略))の図を示す。本法では当然ながら PVC と脱塩素剤との MC 反応が重要な工程となる。MC 反応は、高エネルギー型乾式微粉砕機によって達成され、最近では大型装置が開発されているが、現実の廃 PVC の量を短時間で処理できるような大量処理までには達していない。また、脱塩素剤との反応機構、脱塩率向上要因の探索、生成物の用途開拓等、まだまだ検討の余地がある。

### 8. まとめ —「火の文明」の見直し—

生活の中から PVC 製品を減らそうという動きがある。焼却によってダイオキシンが発生するためらしい。この問題は今に始まったことではなく、20 数年前から警告されている。それにもかかわらず、依然として PVC 製造が使われているのは、やはり、素晴らしい性質と特徴、コスト面での優位性があり、それに代わる製品が無いことによる。いま、仮に PVC 製品が全てこの世から無くなった場合を考えると、おそらく現状の生活を維持することは不可能であろう。焼却施設からのダイオキシン発生に対して PVC 製造メーカー・工業協会サイド

は、“都市ゴミに占める廃 PVC の割合は約 1%以下であることから、ダイオキシン発生の原因は PVC とは限らない”と反論しているし、また、ゴミ処理焼却施設での“燃焼制御が重要”との立場をとっている。一般廃棄物処理では焼却法がやはり主流であるが、ゴミ焼却に際し、出来るだけプラスチックを取り除く努力を払っているところもある。その結果、ダイオキシン発生量が大幅に低下するという功を奏したのは、PVC を燃やさなかったのではなく、燃焼管理を徹底したことによるという。問題は燃やし方しか解決策は無いのだろうか。確かに塩素を含む物は何でも燃やすとダイオキシンが発生する可能性がある。問題はその量である。19 世紀にもわずかながらダイオキシンが出来ていたことが土壌調査からわかっているが、塩素系化合物が大量に出回った今世紀半ばを境にその発生量は急激に増加している。やはり PVC を含めたプラスチックは燃やさず分別・回収する仕組みを早急に確立すべきと思う。ドイツ、フランスの例に見る分別回収が基本であり、混ぜれば“ゴミ”、分ければ“資源”という概念を徹底させることが重要と考える。そして、単にそれらを燃やすのではなく、ケミカルリサイクルとの組み合わせが有効である。

人類は火を使って文明を築いてきた。その「火の文明」が環境に大きな負担をかけるまでになって

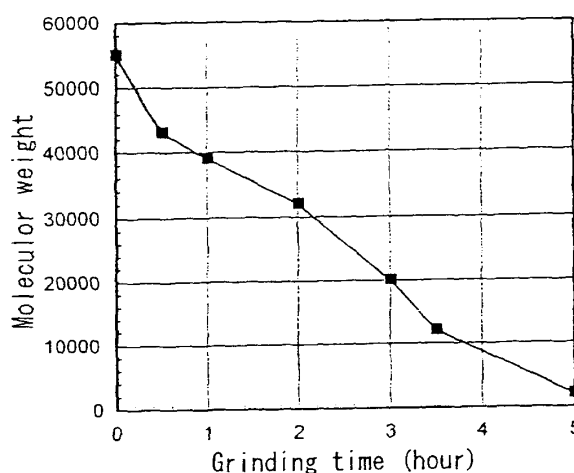


Fig. 12 Change in molecular weight of PVC.

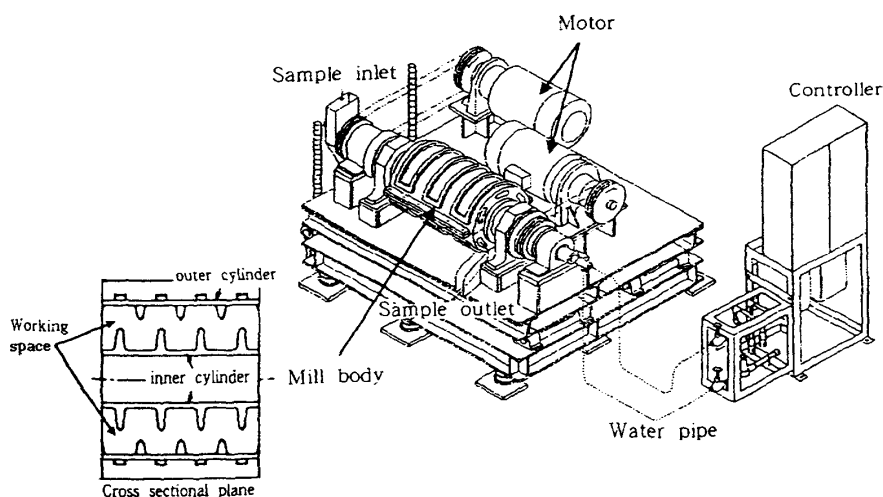


Fig. 13 T-S type mechanochemical reactor.



いる。1つは燃焼に伴い排出される温室効果  $\text{CO}_2$  ガス, 2つは焼却に伴う問題である。これまで, 我々は余りにも安易に物を燃やしてこなかっただろうか。焼却炉から検出されるダイオキシンは, 「火の文明」に対する警告と受け止めたい。だからといって“何でも燃やすのはダメ”, と思いつむのも得策ではない。何を, どれだけ, どのように燃やせばいいのか, 綿密に管理するシステムを確立することも必要である。また, 燃やさない方策(メカノケミカル法)の有効性も改めて強調したい。

#### 参考文献

- 1)村橋俊介, 小田良平, 井本 稔: プラスチックハンドブック, 朝倉書店 (1965) 332
- 2)ポストユース塩ビの再利用調査報告書, (社)プラスチック処理促進協会, (1997)
- 3)日本の廃棄物処理, 厚生省水道環境部, (1992)
- 4)プラスチックリサイクル総合技術, (株)シーエムシー, (1997)
- 5)K. Nemoto, M. Iemoto, S. Sekine: Materials recycling of waste plastics in a blast furnace system, 5<sup>th</sup>. Inter. Sym. East Asian Recyc. Techn., Tsukuba, Japan, (1999)285
- 6)笠原 勝: ” 都市ごみ焼却灰の水洗脱塩によるセメント原料化”, 粉体工学会秋季研究発表会, (1998)169
- 7)村田勝英: ” 廃プラスチックの油化处理技術” 化学工学, 61(1997)510
- 8)平澤 政広: ” 塩化ビニル廃棄物を製鋼ダストの反応による亜鉛回収”, 粉体工学会秋季研究発表会, (1998)146
- 9)張 其武, 齋藤文良, 真目 薫, 増田誠一: ” メカノケミカル処理を利用した PVC からの脱塩素”, 粉体工学会誌, 36 (1999)468